

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-286257

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月17日

H 01 M 4/96

B-7623-5H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 液体燃料電池用電極

⑯ 特 願 昭63-115795

⑰ 出 願 昭63(1988)5月12日

⑱ 発 明 者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	伊 藤 邦 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	田 辺 美 恵 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

液体燃料電池用電極

2. 特許請求の範囲

- (1) 貴金属触媒を担持したカーボン微粉末と表面にカーボン微粒子が部分的に被覆されている繊維状黒鉛との混合物を導電性多孔質体を介して加圧、成型した液体燃料電池用電極。
- (2) 繊維状黒鉛の表面に部分的に被覆されているカーボン微粒子が、アセチレン・ブラック、カーボン・ブラック、活性炭、黒鉛の少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。
- (3) 繊維状黒鉛の表面に部分的に被覆しているカーボン微粒子に貴金属触媒が担持されている特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。
- (4) 触媒を担持したカーボン微粉末と、表面にカーボン微粒子が部分的に被覆されている繊維状黒鉛との混合物に撥水性樹脂が含有されている特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリンなどの還元剤を用い、空気、酸素を酸化剤とする液体燃料電池に関するものであり、とくに液体燃料電池用電極の改良に関するものである。

従来の技術

この種の燃料電池用電極には、通常、導電性多孔質基体、例えば、タンタル、白金、炭素質材料などからなる網状あるいは布状の基体を介して、その表面に白金などの触媒を担持しているカーボン質材料、例えば、活性炭、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素質担体を結着剤、例えば、フッ素樹脂などと共に塗着して触媒層を構成している。しかしながら、この電極を用いて燃料電池を組み立てる時に、あるいは燃料電池を発電する時に、電極を構成する触媒層が基体から剥離したり、触媒層構成粒子が脱落する現象が起こり、燃料電池の出力が発電経過と共に低下するなどの技

術課題があった。そこで、基体との密着性、又は触媒粉体間の結着力は結着剤の量を増加すると大きくなるが、電気抵抗も大きくなるため、電極電位が下がってしまう。これを改良するために、導電性多孔質基体の表面に塗着している触媒層の中に繊維状物質を5〜30%程含有させて、触媒を担持してある。活性炭、グラファイト、カーボンブラックなどの多孔質導電性担体と基体との密着性、あるいは触媒粉体間の結着性を向上させる提案がある(特開昭59-127372号公報)。

発明が解決しようとする課題

この様な従来の構成では触媒層中に含有する繊維状物質が(1)ガラスウール、シリカウール、シリカ・アルミナウール、アルミナウール、(2)タンタル、その他耐酸性金属ウール、炭素ウール等であり、(1)に示すセラミックス材料では導電性がなく、電極自体の電気抵抗が大きくなる。(2)に示す金属・炭素材料は導電性はあるがこれら繊維状物質と触媒を担持してある活性炭、グラファイト、カーボンブラックなどの多孔質導電性担体との密着性が

活性炭、黒鉛の少なくとも1種であり、このカーボン微粒子に貴金属触媒が担持されているものである。

作 用

このような構成により、貴金属触媒を担持したカーボン微粉末と混合する繊維状黒鉛の表面にカーボン微粒子を被覆、固定させる事が出来るので、繊維状黒鉛の比表面積が著しく大きくなる。したがって、貴金属触媒を担持したカーボン微粉末との密着性、結合性が強くなり、電極自体の耐久性が一層向上し、また電極自体の導電性も向上するので、燃料電池の性能、寿命がさらに改善される。

繊維状黒鉛の表面に固定化するカーボン微粒子にも貴金属触媒が担持されていると、広範囲に、しかも均質に触媒を担持する事が出来るので、燃料電池の性能もさらに向上することとなる。

実施例

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

市販の炭素粉末(バルカンXC-72R, キヤ

不十分であるために、液体燃料電池の発電初期では高い性能を示すが、発電時間が長くなると、両者間での密着性が弱くなり、電極自体が膨張し、液体燃料電池の性能が低下する傾向にあるなどの課題を有している。

そこで、本発明はこの様な課題を解決するもので、とくに繊維状物質の表面積を大きくして、触媒を担持してある多孔質導電性担体との結合性をより一層強める事によって、電極自体の機械的強度に優れ、しかも長時間、発電しても電池性能の低下が少ない液体燃料電池用電極を得ることを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために、本発明は貴金属触媒を担持したカーボン微粉末と表面にカーボン微粒子が部分的に被覆されている繊維状黒鉛との混合物を導電性多孔質体を介して加成型したものである。また、繊維状黒鉛の表面に部分的に被覆されているカーボン微粒子がアセチレン・ブラック(A・B)、カーボン・ブラック(C・B)、

ボット社製)を塩化白金酸(H_2PtCl_6)水溶液の中に入れ、十分攪拌した後、35%ホルマリン($HCHO$)溶液を適量加える。その後30重量%カ性カリ(KOH)水溶液を除々に加えて H_2PtCl_6 を還元する。還元反応が完了し、白金(Pt)が炭素微粉末の表面に担持された状態で、さらに十分水洗、乾燥する。得られた触媒担持炭素微粉末には Pt 10重量%が含有する様に触媒溶液を調整した。これを白金触媒担持カーボン微粉末(A)とした。つぎに表面にカーボン微粒子(アセチレン・ブラック)が部分的に被覆、固定されている繊維状黒鉛を作り、これをカーボン微粒子被覆(表面改質)繊維状黒鉛(B)とした。

この両者(A)と(B)を混合比率80対20の割合で結合剤であるフッ素樹脂分散液と共に混練し、導電性多孔質体(カーボン製不織布を介して加圧、成型して電極を構成した。ここで用いた撥水性樹脂はフッ素樹脂の分散液であったが、粉末状のフッ素樹脂でもよい。この電極の構成を第1図に示す。またこの電極を一部拡大して第2図に示す。

この電極を空気極とし、公知の製法で作った燃料極を用いた液体燃料電池の構成を第3図に示す。この電極を用いた電池を〔I〕とする。

第1図、第2図において導電性多孔質基板1を介して、その両面に触媒担持カーボン微粉末(A)2とカーボン微粒子被覆繊維状黒鉛(B)3の混合物からなる触媒層4を撥水性樹脂で結合した燃料電池用電極5を第3図に示す空気極6に用いた。空気極6には空気室7の入口8より空気を供給し、出口9から排出される。燃料極10は電解液(硫酸とメタノールとの混合液)11の中に浸漬しており、メタノール燃料はメタノール入口12より供給し、電極反応によって生成した炭酸ガスは出口13より排出される。メタノールが空気極に接触しない様に陽イオン交換膜14が空気極の液側面に配置されている。空気極には⊕極端子15、燃料極には⊖極端子16が取り付けられ、両端子間から負荷を取り出し、発電する事が出来る。

ここで、繊維状黒鉛の表面に微粒子のカーボン粉末を比較的強固に結合させる方法として、「化

学装置」1986年9月号(P.19)記載の粉体表面改質方法を採用した。この表面改質法(高速気流中衝撃カプセル化)は繊維状黒鉛の表面に静電的にカーボン微粒子を付着させる。この状態では繊維状黒鉛とカーボン微粒子間での結合力が弱く、カーボン微粒子が脱離するので、さらにカーボン微粒子付着の繊維状黒鉛複合体を回転ドラム中で高速気流によって回転させて、高速気流の応力によって、打ち込むように両者間で衝撃を与え、強固に繊維状黒鉛の表面を部分的に被覆した複合体を作ることができる。

実施例2

実施例1と同じ製法で作った白金触媒担持カーボン微粉末Aと表面にカーボン微粒子(カーボンブラック)が部分的に被覆、固定されている繊維状黒鉛に実施例1と同じ製法で白金触媒担持した複合体Bとの混合比率80対20の割合で結合剤であるフッ素樹脂分散液と共に混練し、導電性多孔質体(カーボン製不織布)を介して加圧、成型して電極を構成した。この電極を用いた電池を〔II〕

とする。

比較例

比較のために、実施例1と同じ製法で作った白金触媒担持カーボン微粉末Aに繊維状黒鉛のみを混合比率80対20の割合で結合剤であるフッ素樹脂分散液と共に混練し、導電性多孔質体(カーボン製不織布)を介して加圧、成型して電極を構成した、この従来型電極を用いた電池を〔III〕とする。これらの電極を空気極に用いた液体燃料電池の寿命特性を第4図に示す。

第4図に示すように、従来型電極を用いた電池IIIでは、電流密度50mA/cm²、1.5MH₂SO₄電解液、作動温度60℃、メタノール濃度3～5%、の条件下で発電時間約2250Hから電池電圧の低下現象が観察され、発電時間約3750Hに達すると電池電圧は0.27Vまで低下した。これに対して、本発明の電極を用いた電池Iでは、発電時間約4500Hに達しても電池電圧の低下率は約5%程度であり、長寿命化が図られている。しかも電圧は約0.01V程向上している。一方、本

発明の電極を用いた電池IIでは、発電時間約4500Hに達しても電池電圧の低下率は約5%程度であり、長寿命化が図られる上に、電池電圧は約0.03V程向上している。電池性能が低下した電池IIIの電極を分解して観察すると導電性多孔質基板を焼くにして剝離したり、電極自体の膨張などがあり、電極自体の抵抗が大きくなっている事がわかった。これに対して本発明の電極を用いた電池I、IIについて、電極の状態を観察した所、初期の状態と殆んど変化が見られなかった。この理由として、第2図に示すように、繊維状黒鉛の表面にカーボン微粒子が強固に固定されているために、繊維状黒鉛の見掛け上の比表面積が著しく大きくなり、電極を構成するカーボン微粉末との密着力が強く、電極自体の膨張を抑制し、導電性多孔質体であるカーボン製不織布との結合力も強く、導電性多孔質体との剝離を防止しているものと考えられる。また、繊維状黒鉛の表面に強固に固定しているカーボン微粒子に貴金属触媒を担持した電極は担持しない電極と比較して電圧が高い理由として、単

にカーボン微粉末に担持している貴金属触媒と繊維状黒鉛の表面に固定されているカーボン微粒子に担持している貴金属触媒とが電極反応に関与するためと考えられる。

とくに撥水性樹脂として繊維状のフッ素樹脂(PTFE)を用いているので、繊維状黒鉛とが電極内で絡み合って、さらに電極自体の強度を上げ、耐久性を向上させている。また、繊維状黒鉛の表面に固定するカーボン微粒子である、アセチレンブラック、カーボンブラックを一例として用いたが、活性炭、黒鉛など他のカーボン材料でも用いる事が出来る。

本実施例では、燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリンを燃料とする液体燃料電池にも適用出来る。また、ガス拡散電極だけでなく、触媒の種類を変える事により燃料極としても用いる事が出来る。

発明の効果

以上の様に、本発明によれば、電極の耐久性に優れ、電極性能が高く、長時間発電しても電池性

能の低下が少ない液体燃料電池用電極を提供できるという効果が得られる。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の燃料電池用電極の構造を示した図、第2図は本発明の燃料電池用電極の内部構造の拡大図、第3図は本発明の電極を用いた液体燃料電池の構成を示した図、第4図はメタノール燃料電池の寿命特性を示し、従来型電極を用いた電池と本発明の電極を用いた電池を比較した図である。

1……導電性多孔質基体、2……貴金属触媒を担持したカーボン微粉末、3……表面にカーボン微粒子が固定している繊維状黒鉛、4……触媒層、5……燃料電池用電極、6……空気極、10……燃料極、14……陽イオン交換膜。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

